





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 2 2 SEP 2003

WIPO

PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

> 0 9 SEP. 2003 Fait à Paris, le ...

> > Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

> > > Martine PLANCHE

OCUMENT DE PRIORITÉ

**RÉSENTÉ OU TRANSMIS** CONFORMÉMENT À LA **RÈGLE 17.1.a) OU b)** 

STREET

NATIONAL DE RIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersbours 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopia : 33 (0)1 53 04 45 23

www.inpl.fr

BEST AVAILABLE COPY







Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

RATIONAL DE LA PORTE LE PROPERTIE LE PROPERTIE LE LA PORTE LE LA PROPERTIE LA

#### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

reiephote . 02,00 01 00 0			Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 08 540 w /260899
REMISE CES PIÈCES	Réservé à l'INPI		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
DATE 75 INPLP			À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
THEN TO HALL IN			François RICALENS
N° D'ENREGISTREMENT 0207139			RHODIA SERVICES
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'I	NPI		Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE	1   JUII	¥ 2002	F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX
PAR L'INPI			
Vos références po (facultatif) R 02073	ur ce dossier /MFF		д .
Confirmation d'un	dépôt par télécopie	N° attribué par l'	INPI à la télécopie
NATURE DE L	A DEMANDE	Cochez l'une des	4 cases suivantes
Demande de br	revet	X X	
Demande de ce	rtificat d'utilité		
Demande divisi	onnaire		
	Demande de brevet initiale	N°	Date
ou deman	de de certificat d'utilité initiale	N <sub>o</sub>	Date/
<u> </u>	d'une demande de	h	
brevet européen	Demande de brevet initiale	N°	Date
TITRE DE L'IN	IVENTION (200 caractères o	ı espaces maximum)	S EN FIBRES TEXTILES COMPRENANT UN POLYMERE
DENDRITIQU	JE .		
DÉCLARATION	N DE PRIORITÉ	Pays ou organisat	ion /   N°
OU REQUÊTE	DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisat	
LA DATE DE	DÉPÔT D'UNE	Date	/ N°
DEMANDE AF	NTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisat	
		Date	/ N°
			autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
DEMANDEU	R	S'il yad'	autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénon	nination sociale	RHODIA CHIM	TE .
Prénoms		<del> </del>	
Forme juridique			
N° SIREN		6 .4 .2 .0	.1 .4 .5 .2 .6
Code APE-NAF		1	
Adresse	Rue	26, quai Alphons	
	Code postal et ville		ulogne-Billancourt Cedex
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		<u> </u>	
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)		1	



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

	Réservé à l'INPI			
REMISE PERPIÈCES	N 2002			
DATE 75 INPLP	ARIS			
LIEU	0207139			
Nº D'ENREGISTREMENT		·		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR			DB 540 \9 /260899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02073/MFF		
6 MANDATAIRE				
Nom		RICALENS		
Prénom		François		
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle		
N °de pouvoir de lien contra	permanent et/ou ctuel	11/02/1998		
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq		
	Code postal et ville	93306 AUBERVILLIERS CEDEX		
N° de télépho	ne (facultatif)	01 53 56 54 17		
N° de télécop	ie (facultatif)	01 53 56 54 10		
Adresse électi	ronique (facultatif)			
<b>INVENTEUR</b>	(S)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Les inventeurs sont les demandeurs		Oui  Non Dans ce cas fournir une désig		
RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de bre	ret (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		×		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquer Oui Non	nent pour les personnes physiques	
RÉDUCTION	DU TAUX	Uniquement pour les personnes physiques		
DES REDEV	INCES	Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
		Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
	utilisé l'imprimé «Suite»,			
indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR			VISA DE LA PRÉFECTURE	
OU DU MANDATAIRE			OU DE L'INPI	
(Nom et qualité du signataire)				
1			C. TRAN	
François RIC	CALENS			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES ARTICLES EN FIBRES TEXTILES COMPRENANT UN POLYMERE DENDRITIQUE

La présente invention a pour objet une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles comprenant un polymère dendritique (un polyamide hyperbranché notamment). L'invention a également pour objet l'utilisation, dans une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'un polymère dendritique (polyamide hyperbranché notamment) comme agent antifroissage (« anti-wrinkling ») ou d'aide au repassage (« ease-of-ironing »).

5

10

15

20

25

30

35

Le nettoyage du linge en machine lave-linge, qui comporte une opération d'essorage, conduit à un linge froissé; le froissage s'accentue au cours du séchage, notamment par la formation de liaisons hydrogènes inter-fibres. Une opération de repassage est donc nécessaire pour obtenir un aspect présentable du linge.

Il a été proposé de mettre en œuvre, dans les compositions détergentes pour le lavage des articles en fibres textiles, des polymères hyperbranchés de type DAB(PA)<sub>n</sub> de DSM présentant un « cœur » diaminobutane et des ramifications oméga-aminopropyles sur l'azote, pour éviter le transfert des couleurs (US-A-5,872,093 et EP-A-875521).

La Demanderesse a trouvé que l'utilisation de certains polymères dendritiques hydrosolubles ou hydrodispersables, dans des compositions pour le lavage et/ou le rinçage, séchage en sèche-linge ou repassage du linge, permettait d'apporter à ce dernier des propriétés d'anti-froissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing »).

Les polymères dendritiques (dendrimères et polymères hyperbranchés) sont des structures polymères présentant des branchements nombreux.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche—linge ou repassage d'articles en fibres textiles, comprenant au moins un polymère dendritique ou hyperbranché hydrosoluble ou hydrodispersable (P) susceptible d'être obtenu par :

(1) polycondensation d'au moins un monomère plurifonctionnel de formule (I), comprenant au moins trois fonctions réactives de polycondensation,

 $A-R-(B)_f$  (i)

formule dans laquelle

- . f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2
- . le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs
- . le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A
- . le symbole R représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B.
- 2) et éventuellement fonctionnalisation hydrophile au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.

Le symbole B représente une fonction réactive antagoniste de la fonction réactive A; cela signifie que la fonction B est susceptible de réagir avec la fonction A par condensation.

Ainsi, les fonctions antagonistes

- . d'une fonction amino, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un amide), isocyanato (formation d'une urée), oxiranyle (formation d'une amine secondaire ou tertiaire β-hydroxylée)
- . d'une fonction carboxy, sont notamment les fonctions amino (formation d'un amide), hydroxy (formation d'un ester), isocyanato (formation d'un amide).
- . d'un fonction hydroxy, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un ester), oxiranyle (formation d'un éther), isocyanato (formation d'un amide)
- 30 . d'une fonction oxiranyle, sont notamment les fonctions hydroxy (formation d'un éther), carboxy (formation d'un ester), amino (formation d'une amine secondaire ou tertiaire β-hydroxylée)
  - . d'une fonction isocyanato, sont notamment les fonctions amino, hydroxy, carboxy
  - . d'une fonction halogéno, sont notamment les fonctions hydroxy.

Parmi les précurseurs de fonction amino, on peut citer notamment les sels d'amine, comme les chlorhydrates.

15

10

5

25

20

Parmi les précurseurs de fonction carboxy, on peut citer notamment les esters, de préférence en C1-C4, tout particulièrement en C1-C2, les halogénures d'acide, anhydrides, amides.

Parmi les précurseurs de fonction hydroxy, on peut citer notamment les époxy.

Selon une variante de réalisation ladite opération de polycondensation est réalisée en outre en présence

• <u>d'au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II)</u>
<u>sous forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation</u>

formule dans laquelle

- . le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'
- . le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'
- . le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'
- \* la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;
- \* la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;
- et/ou d'au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)

formule dans laquelle

. <u>n</u> est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20

25

35

5

10

15

le symbole B" représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R¹ portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B"

- \* la fonction réactive B", étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;
- et/ou au moins monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)

$$A''-R^2 \qquad \qquad (IV)$$

formule dans laquelle

. le symbole A" représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B"

. le symbole R² représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R² portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A", B, B' et B"

- \* la fonction réactive A", étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B" par condensation ;
- au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du monomère plurifonctionnel de formule (I).

D'une manière préférentielle, les fonctions A, A', A" et B, B', B" sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle ou leurs précurseurs. Encore plus préférentiellement lesdites fonctions sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives amino et carboxy, ou leurs précurseurs.

Pour une bonne réalisation de l'invention,

15

5

10

25

30

35

- le rapport molaire du monomère de formule (I) au monomère de formule (II) est supérieur à 0,05, de préférence va de 0,125 à 2 ;
- le rapport molaire du monomère de formule (III) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 1/2, et encore plus préférentiellement va de 0 à 1/3 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 1/5.
- le rapport molaire du monomère de formule (IV) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 2, lorsque f est égal à 2.
- 10 L'entité élementaire considérée pour définir les différents rapports molaires est la molécule.

Il va de soi que l'expression « réaction de condensation » inclut également la notion de réaction d'addition lorsqu'une ou plusieurs fonctions antagonistes d'au moins un des monomères mis en œuvre est incluse dans un cycle (lactames, lactones, époxydes par exemple).

A titre d'exemple de monomère (I), on peut citer :

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécanedioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- 20 l'acide aspartique,

5

15

- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- l'acide α,α-bis(hydroxymethyl)-propionique
- 25 l'acide  $\alpha$ ,  $\alpha$ -bis(hydroxymethyl)-butyrique
  - l'acide α,α,α-tris(hydroxymethyl)-acétique
  - l'acide α,α-bis(hydroxymethyl)-valérique
  - l'acide α,α-bis(hydroxy)-propionique
  - l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque
- 30 ou leurs mélanges

A titre d'exemple de monomère bifonctionnel de formule (II), on peut citer :

- l'e-caprolactame
- l'acide aminocaproïque,
- 35 l'acide para ou métaaminobenzoïque,
  - l'acide amino-11-undécanoïque,
  - le lauryllactame
  - l'acide amino-12-dodécanoïque

- l'acide hydroxyacétique (acide glycolique)
- l'acide hydroxyvalérique
- l'acide hydroxypropionique
- l'acide hydroxypivalique
- 5 le glycolide
  - la δ-valérolactone
  - la β-propiolactone
  - l'ε-caprolactone
  - le lactide
- 10 l'acide lactique

15

20

- ou leurs mélanges

Plus préférentiellement, les monomères bifonctionnels de formule (II) sont les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés ω-aminoalcanoïques comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés comme l'ε-caprolactame. Le monomère bifonctionnel préféré pour la mise en œuvre de l'invention est l'ε-caprolactame.

Selon une modalité avantageuse de l'invention, au moins une partie des monomères bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

A titre d'exemples, les monomères (III), on peut citer :

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécylamine, l'octadécylamine, la benzylamine ...
- les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de
   carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléïque, palmitique, stéarique ...)
  - les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine ...
- 30 les isocyanates comme le phénylisocyanate ...
  - les diamines biprimaires, de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 6 à 36 atomes de carbone telles que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la tétraméthylèndiamine, la n-xylènediamine
- des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide ou l'anhydride maleïque

- les alcools ou époxydes difonctionnels, comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le pentanediol, les glycidyl éthers d'alcools monofonctionnels contenant de 1 à 24 atomes de carbone
- les diisocyanates, comme les toluène diisocyanates, l'hexaméthylène diisocyante, le phényl diisocyanate, l'isophorone diisocyanate
- des triamines, triacides ou polyacides aromatiques ou aliphatiques, triols ou polyols commela N,N,N-tris(amino-2 éthyl) amine, la mélamine ..., l'acide citrique, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique ..., la 2,2,6,6-tetra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaerythritol, les glycidyl éthers d'alcools di-, tri- ou poly-fonctionnels
- des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes polyaminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE®,
- les polyorganosiloxanes aminés, comme les polydiméthylsiloxane aminés. Les monomères (III), "coeur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine, l'acide adipique, la JEFFAMINE® T403 commercialisée par la société Huntsman, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique, la 2,2,6,6-tetra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone.

A titre d'exemples, les monomères (IV), on peut citer :

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécylamine, l'octadécylamine, la benzylamine ...
- les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléïque, palmitique, stéarique ...)
- 25 les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine ...
  - les isocyanates comme le phénylisocyanate ...

10

15

20

30

- des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes monoaminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE M<sup>®</sup>, comme les JEFFAMINE M 1000<sup>®</sup> et JEFFAMINE M 2070<sup>®</sup>
- des chaînes silicones monoaminées, comme les polydiméthylsiloxane monoaminé.

Parmi les groupes fonctionnels pouvant être présents dans les monomères (I) à (IV), et non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A', B, B' et B'', on peut mentionner notamment des fonctions susceptibles d'apporter ou d'améliorer l'hydrophilie des polymères dendritiques mis en œuvre selon l'invention, pour améliorer l'affinité des polymères dendritiques avec les fibres textiles (de coton notamment), pour améliorer la compatibilité

desdits polymères avec les agents tensioactifs présents dans la composition de traitement (composition de lavage, rinçage, séchage, repassage) des articles en fibres textiles.

A titre d'exemple on peut mentionner les fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphonate.

On peut citer notamment:

5

15

20

25

30

35

- l'acide 4-amino-benzène sulfonique et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalin, de sodium notamment [monomère de formule (II)]
- l'acide 5-sulfo salicylique [monomère de formule (II)]
- 10 l'acide D ou L 2-amino 5-phosphoro valérique [monomère de formule (II)]
  - l'acide sulfobenzoïque et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalins [monomère de formule (III) ou (IV)]
  - le chlorure d'époxypropyltriméthylammonium [monomère de formule (III) ou (IV)]

Les polymères dendritiques (P) mis en œuvre selon l'invention, peuvent assimilés à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction A et d'une périphérie garnie de terminaisons B.

Par ailleurs, quand il sont présents, les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement..

Quand ils sont présents, les monomères (III) forment des noyaux. Les monomères monofonctionnels (IV) "limiteur de chaîne", sont eux, situés en périphérie des dendrimères.

La présence de monomères (III) et (IV) permettent de contrôler le poids moléculaire.

D'une manière préférentielle, les polymères dendritiques (P) mis en œuvre selon l'invention, sont des polyamides hyperbranchés ; ils sont obtenus à partir d'au moins un monomère de formule (I) présentant comme fonctions réactives de polycondensation, des fonctions amino, et des fonctions antogonistes carboxy, ou d'une composition monomère contenant en outre au moins un monomère de formule (II) et/ou (III) et/ou (IV) présentant le ou les même(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) de polycondensation, tout ou partie du ou des monomères de formule (II) pouvant être remplacé par un lactame.

L'opération de polycondensation/polymérisation peut être réalisée d'une manière connue en phase fondue ou solvant, le monomère de formule (II), lorsqu'il est présent, pouvant jouer favorablement le rôle de solvant.

L'opération peut être favorablement réalisée en présence d'au moins un catalyseur de polycondensation et éventuellement d'au moins un composé

anti-oxydant. De tels catalyseurs et composés antioxydants sont connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de catalyseurs, on peut citer les composés phosphorés tels que l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, les acides phenylphosphoniques, tels que l'acide 2-(2'-pyridyl) ethylphosphonique, les phosphites tels que le tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite. A titre d'exemple d'antioxydant, on peut citer les antioxydants à base phénolique bi-encombrés, tels que la N,N'-hexaméthylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamide), le 5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfure.

Des polyamides hyperbranchés présentant des fonctionnalités hydrophiles nonréactives avec les fonctions A, A', A", B, B' et B", peuvent être obtenus par mise en œuvre d'un monomère de formule (III) et/ou (IV) présentant un ou plusieurs groupes polyoxyethylène (monomère de la famille des polyoxyalkylènes aminés JEFFAMINES) et/ou un monomère de formule (IV) présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.

Un autre mode de réalisation consiste, après préparation d'un polyamide hyperbranché par polycondensation de monomères nonfonctionnalisés, à modifier les fonctions terminales dudit polyamide hyperbranché par réaction avec un composé présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate ou des groupes polyoxyéthylènes.

La masse molaire en poids desdits polymères dendritiques, polyamides hyperbranchés en particulier, peut aller de 1000 à 1 000 000 g/mol, de préférence de 5000 à 500 000 g/mol.

La masse molaire en poids peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille. La mesure est effectuée dans une phase éluante composée de 70% en volume d'eau Millipore 18 mégaohms et de 30% en volume de méthanol, contenant 0,1 M de NaNO<sub>3</sub>; elle est ajustée à pH 10 (1/1000 NH<sub>4</sub>OH 25%).

La masse molaire en poids est établie de manière connue par l'intermédiaire de valeurs de diffusion de la lumière.

La composition de traitement selon l'invention peut contenir de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% de son poids du polymère dendritique (P).

Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche—linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'au moins un polymère dendritique (P), comme agent permettant d'apporter audits articles des propriétés

35

5

10

15

20

d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing ») .

Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé pour améliorer les propriétés d'une composition destinée au lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage en milieu aqueux ou humide d'articles en fibres textiles, par addition à ladite composition d'au moins un polymère dendritique (P) en quantité efficace pour apporter auxdits articles des propriétés d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing »).

La forme de la composition et les conditions d'usage (ou de traitement) peuvent être multiples.

Ladite composition peut se présenter

5

10

15

20

25

30

- \* sous forme d'un solide (poudre, granulés, tablettes ...) ou d'une solution ou dispersion aqueuse concentrée, mis en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau;
- \* sous forme d'une solution ou dispersion aqueuse à déposer directement sur les articles secs à traiter sans dilution ;
- \* sous forme d'un support solide insoluble comprenant ledit polymère dendritique mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état humide.

Ainsi la composition selon l'invention peut être :

- une formulation détergente solide ou liquide susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- une formulation rinçante liquide susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage;
- un matériau solide, textile notamment, comprenant ledit polymère dendritique, destiné à être mis en contact avec les articles humides dans un sèche-linge (ledit matériau solide est appelé ci-après "additif de séchage");
- une formulation aqueuse de repassage.

La composition selon l'invention est particulièrement bien adaptée au traitement du linge, notamment à base coton, en particulier contenant au moins 35% de coton.

Le pH d'utilisation de la composition selon l'invention peut aller d'environ 2 à environ 12, selon l'usage recherché.

35 Lorsqu'il s'agit

- d'une formulation détergente, le pH du bain lessiviel est généralement de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;

- d'une formulation rinçante, le pH du bain de rinçage est généralement de l'ordre 2 à 8 ;
- d'un additif de séchage, le pH à considérer est celui de l'eau résiduelle, qui peut être de l'ordre 2 à 9 ;
- d'une formulation aqueuse de repassage, le pH de ladite formulation est généralement de l'ordre 5 à 9.

La quantité de polymère dendritique (P) présente dans la composition pour apporter des propriétés d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing ») selon l'invention peut aller de 0,001 à 10% en sec du poids de ladite composition, et ce en fonction de l'application recherchée.

Ainsi, ledit polymère dendritique (P) peut être mis en œuvre comme suit :

Amoi, icuit porymere dendritique (i	peut ette mis en œuvie comme suit.
% de (P)	Dans une composition
	Utilisée comme
0,001 – 5	Formulation détergente
de préférence 0,1 – 2	
tout particulièrement 0,1 - 1	
0,001 – 5	Formulation de rinçage et/ou
de préférence 0,01 – 2	adoucissage
tout particulièrement 0,01 - 1	
0,001 – 10	Additif de séchage
de préférence 0,01 – 5	
0,001 – 5	Formulation de repassage

D'autres constituants peuvent être présents, à côté du polymère dendritique (P) dans la composition selon l'invention. Ladite composition peut contenir au moins un agent tensioactif et/ou un additif de détergence et/ou de rinçage des articles en fibres textiles et/ou un support solide (textile notamment) dudit polymère dendritique (P).

La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite composition.

Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une formulation détergente, pour le lavage du linge, celle-ci comprend généralement :

- au moins un agent tensioactif naturel et/ou synthétique,
- au moins un adjuvant de détergence ("builder")
- éventuellement un agent ou un système oxydant,
- et une série d'additifs spécifiques.

15

10

20

La formulation détergente peut comprendre des agents tensioactifs en une quantité correspondant à environ 3 à 40% en poids par rapport à la formulation détergente, agents tensioactifs tels que

#### Agents tensioactifs anioniques

5

10

15

20

25

30

35

- . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOR¹, où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R¹ un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>; . les alkylsulfates de formule ROSO<sub>3</sub>M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP;
  - . les alkylamides sulfatés de formule RCONHR'OSO $_3$ M où R représente un radical alkyle en C $_2$ -C $_2$ , de préférence en C $_6$ -C $_2$ 0, R' un radical alkyle en C $_2$ -C $_3$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP;
  - . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

#### Agents tensioactifs non-ioniques

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- . les glucosamide, glucamide, glycérolamide;

- . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7,
- 5 NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.;
  - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF;
- 10 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF;
  - . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl  $C_{10}$ - $C_{18}$  diméthylamines, les oxydes d'alkoxy  $C_{8}$ - $C_{22}$  éthyl dihydroxy éthylamines ;
- 15 . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
  - . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;
  - . les acides gras éthoxylés ;
  - . les amides gras éthoxylés ;
  - . les amines éthoxylées.

#### 20 Agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques

- les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ;
- les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle
   contient de 6 à 20 atomes de carbone.

Les adjuvants de détergence ("builders") améliorant les propriétés des agents tensioactifs, peuvent être mis en œuvre en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, adjuvants de détergence tels que :

#### Adjuvants de détergence inorganiques

- . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- . les tetraborates ou les précurseurs de borates :
- 35 . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 ;
  - . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux ;

. les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868 ;

. les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X...; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée.

#### Adjuvants de détergence organiques

5

20

35

- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates...);
- 10 les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que :
  - les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels) ;
  - les éthers hydroxypolycarboxylates ;
- 15 l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels ;
  - les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates);
  - les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates);
    - les esters polyacétals carboxyliques ;
    - l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels ;
    - les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ;
- les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés.

La formulation détergente peut comprendre en outre au moins un agent de blanchiment libérant de l'oxygène comprenant un percomposé, de préférence un persel.

Ledit agent de blanchiment peut être présent en une quantité correspondant à environ 1 à 30%, de préférence de 4 à 20% en poids par rapport à la formulation détergente.

Comme exemples de percomposés susceptibles d'être utilisés comme agents de blanchiment, il convient de citer notamment les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté; les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium.

Les agents de blanchiment préférés sont le perborate de sodium, monoou tétrahydraté et/ou le carbonate de sodium peroxyhydraté.

Lesdits agents sont généralement associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique, en une quantité correspondant à environ 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport à la formulation détergente. Parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tétraacétyléthylènediamine, la tétraacétylméthylènediamine, le tétraacétylglycoluryle, le p-acétoxybenzène-sulfonate de sodium, le pentaacétylglucose, l'octaacétyllactose.

Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phtalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées.

La formulation détergente peut comprendre en outre des agents antisalissure ("soil release") autres, anti-redéposition, chélatants, dispersants, de fluorescence, suppresseurs de mousse, adoucissants, des enzymes et autres additifs divers.

#### Agents anti-salissures

5

10

15

20

25

30

35

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

On peut citer plus particulièrement les agents tels que :

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose;
- les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048);
  - . les alcools polyvinyliques ;
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2-propylènediol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451) ;

les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896) ;

. les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399). Agents anti-redéposition,

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités généralement d'environ 0,01-10% en poids pour une formulation détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une formulation détergente liquide.

On peut citer notamment les agents tels que :

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984) ;
- 15 . la carboxyméthylcellulose;
  - les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926);
  - . les polyvinylpyrollidones.
- 20 Agents chélatants

5

10

25

30

35

Les agents chélatants du fer et du magnésium, peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids.

On peut mentionner entre autres :

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris-(méthylènephosphonates) ;
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxy-disulfobenzènes.

### Agents dispersants polymériques,

Ils peuvent être présents en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

. les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères

d'acide arylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000. Agents de fluorescence (brighteners),

Ils peuvent être présents en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que : les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York -1982).

#### 10 Agents suppresseurs de mousses,

Ils peuvent être présents en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que :

- . les acides gras monocarboxyliques en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras ;
- 15 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires ;
  - . les N-alkylaminotriazines;
  - . les monostéarylphosphates, les monostéarylalcoolphosphates ;
  - . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice.

#### Agents adoucissants

Ils peuvent être présents en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles.

#### Enzymes

5

20

Elles peuvent être présentes en une quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de formulation détergente, enzymes telles que :

. les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868).

#### 30 Autres additifs

On peut citer entre autres:

- . des agents tampons,
- . des parfums,
- . des pigments.
- La formulation détergente peut être mise en œuvre, notamment en lave-linge, à raison de 0,5g/l à 20g/l, de préférence de 2g/l à 10g/l pour réaliser des opérations de lavage à une température de l'ordre de 25 à 90 °C.

Un deuxième mode de réalisation de l'invention, consiste en une formulation aqueuse liquide de rinçage du linge, mise en œuvre notamment en lave-linge. Celle-ci peut être mise en œuvre à raison de 0,2 à 10g/l, de préférence de 2 à 10g/l.

- 5 A côté dudit polymère dendritique (P), peuvent être présents d'autres constituants du type
  - associations d'agents tensioactifs cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate, chlorure de dialkyldiméthylammonium, chlorure d'alkylbenzyl-diméthylammonium, sulfate de méthyle et d'alkylimidazolinium, sulfate de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2-hydroxyéthylammonium...) en quantité pouvant aller de 3 à 50%, de préférence de 4 à 30% de ladite formulation éventuellement associés à des tensioactifs non ioniques (alcools gras éthoxylés, alkylphénols éthoxylés ...) en quantité pouvant aller jusqu'à 3%:
  - des polyorganosiloxanes (0,1 à 10%)
  - azurants optiques (0,1 à 0,2%);
  - éventuellement agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinyloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à 15%)
  - colorants,

10

15

20

30

35

- parfums,
- solvants, notamment des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, éthylèneglycol, glycérine),
- 25 limiteurs de mousse.

Un troisième mode de réalisation de l'invention, consiste en un additif de séchage du linge dans une machine séchante appropriée.

Ledit additif comprend un support solide flexible constitué par exemple par une bande de textile tissé ou non-tissé, une feuille de cellulose, imprégnée dudit pçolymère dendritique (P), ledit additif est introduit au séchage dans le linge humide à sécher à une température de l'ordre de 50 à 80 °C pendant 10 à 60 minutes.

Ledit additif peut en outre comprendre des agents adoucissants cationiques (jusqu'à 99%) et des agents anti-transfert de couleurs (jusqu'à 80%) tels que ceux mentionnés ci-dessus.

Un quatrième mode de réalisation de l'invention, consiste en une formulation de repassage, qui peut être pulvérisée directement sur le linge sec avant l'opération de repassage.

Ladite formulation peut en outre contenir des agents tensioactifs non-ioniques (de 0,5 à 5%) ou anioniques (de 0,5 à 5%), des parfums (0,1 à 3%), des dérivés cellulosiques (0,1 à 3%) comme l'amidon.

5 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

La masse molaire en poids est déterminée comme suit par chromatographie par exclusion de taille.

10 La mesure est effectuée dans une phase éluante composée de 70% en volume d'eau Millipore 18 megaohms et de 30% en volume de méthanol, contenant 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> ; elle est ajustée à pH 10 (1/1000 NH<sub>4</sub>OH 25%).

Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes :

- Colonnes chromatographiques : 1 colonne Shodex SB806HQ (30cm, 5 μm) et une colonne ASAHI GFA30 (60cm, 5μm).
- Injecteur-pompe : Waters 515 pour le pompage de l'éluant et Wisp 717 de : Waters pour l'injection.
- La chaîne chromatographique est équipée des détecteurs suivants :
  - \* Réfractomètre RI Waters 410
  - \* UV2000 TSP bi longueur d'onde = 320 nm (1DO)
  - \* Détecteur à diffusion de lumière : MALLS Wyatt (Laser He 633nm)
- Débit : 0,8 ml/minute

15

20

La solution injectée (200 µl) contient environ 0,2 % en poids de polyamide hyperbranché.

- La masse moléculaire en poids est établie directement sans calibration à l'aide des valeurs de diffusion de la lumière extrapolées à angle nul ; ces valeurs sont proportionnelles à CxMx(dn/dc)<sup>2</sup>.
  - . C correspondant à la concentration en polyamide hyperbranché
  - . M correspondant à la masse molaire en poids
- 30 . n correspondant à l'indice optique de la solution
  - . le rapport dn/dc est établi par le détecteur réfractométrique.

#### Exemple 1

35 Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par copolycondensation en phase fondue de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>,

avec  $A = NH_2$  et  $B=CO_2H$ ) et de l' $\epsilon$ -caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R"-B). Le ratio stœchiométrique AIPA / CL est de 1 / 1.

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans réacteur en verre de 500ml couramment utilisée en laboratoire pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur préchauffé à 120°C. On introduit successivement dans le réacteur 50,72 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,28 mol), 31,6 g d'ε-caprolactame (0,28 mol) et 30µl d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

L'agitation est mise en marche à 40 t/min. La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 120°C à 260°C en 70 min. La température est alors maintenue à 260°C en plateau. Après 10 minutes, le réacteur est mis sous vide jusqu'à arrêt de la distillation. 73,44g de polymère et 6,69g de distillat sont recueillis.

Le polyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique obtenu est vitreux et translucide.

Les Mn et Mw obtenues par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'une détection diffusion de lumière sont respectivement de 140000 et 150000 g/mol.

#### Exemple 2

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate d'ammonium par neutralisation par l'ammoniac du copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique obtenu à l'exemple 1.

Dans un erlenmeyer de 500ml, on disperse 67 g du polyamide hyperbranché obtenu à l'exemple 1 (242 mmol COOH) dans 200ml d'eau. On ajoute ensuite goutte à goutte 20,6 g de solution aqueuse d'ammoniac à 20% en masse (242 mmol). Le mélange est mis sous agitation mécanique et maintenu dans ces conditions jusqu'à dissolution complète. L'ammoniac n'ayant pas réagi est ensuite évaporé au rotavapor. Le polyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate d'ammonium est ensuite isolé par lyophilisation.

5

10

15

20

25

#### Exemple 3

5

10

15

20

25

30

35

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>) et de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B). La composition globale respective est de 1/25/25 en BTC/AIPA/CL.

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans une autoclave de 7,5 l'utilisée couramment pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur à température ambiante. On introduit successivement dans le réacteur 1131,5 g d'ε-caprolactame (10,0 mol), 1811,5 g d'acide 5-aminoisophtalique (10,0 mol), 84,0 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,4 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

L'agitation est alors réglée à 50 t/min. La masse réactionnelle est chauffée progressivement de l'ambiante (20°C) à 240°C en 160 min. La température est alors maintenue à 240°C en plateau pendant environ 15 à 30 minutes supplémentaires.

En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé à 240°C dans un seau en inox.

#### Exemple 4

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate de sodium par neutralisation à la soude du copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique synthétisé à l'exemple 3.

Dans l'autoclave de 7,5 litres, on introduit 7 litres de soude 1N, puis 1792,6g de polyamide hyperbranché de l'exemple 3. Le mélange est mis sous agitation mécanique et légèrement chauffé sous azote pour faciliter la dissolution du polyamide hyperbranché. La solution est ensuite filtrée, puis précipitée par introduction sur 28 litres d'éthanol sous agitation par ultra turrax. Le polymère est isolé par filtration puis séché en étuve.

L'analyse élémentaire permet d'obtenir la teneur en sodium et donc la fonctionnalité du copolyamide hyperbranché; l'analyse donne une teneur de 7.0 % en masse de sodium.

Les Mn et Mw obtenues par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'une détection diffusion de lumière sont respectivement de 5900 et 12200g/mol.

#### Exemple 5

5

10

15

20

25

Préparation d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons ammonium quaternaire et carboxylate de sodium par greffage de QUAB 151 ® sur le copolyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate de sodium obtenu à l'exemple 4.

Dans un ballon en verre, on charge 40,0 g de copolyamide hyperbranché présentant une teneur en sodium de 7,0% (122,0 mmol COONa) obtenu à l'exemple 4, 40 ml d'eau et 6,57g de chlorure d'époxypropyltriméthylammonium (QUAB 151 ®) à 70% (30,5 mmol). Le taux de conversion de COONa en ammonium quaternaire visé est ainsi de 25%.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 70°C en 40 minutes, puis maintenu à cette température pendant 27 heures. La solution est ensuite transférée dans une ampoule à décanter en rincant le ballon à l'aide de 4 fois 35ml d'eau. Le QUAB 151 ® n'ayant pas réagi est extrait par 2 fois 150ml d'éther éthylique.

La phase aqueuse est ensuite évaporée dans un évaporateur rotatif et le copolyamide hyperbranché à terminaisons mixtes carboxylate de sodium et ammonium quaternaire est ainsi récupéré.

#### Exemple 6

#### 30 Test d'évaluation d'antifroissage

#### Formulation de lavage.

La formulation de lavage mise en œuvre pour réaliser le test d'évaluation d'antifroissage est la suivante :

Formulation de lavage (L)		
Constituants	% en poids	
NaTPP	30	
Silicate 2 SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	5	
Carbonate de sodium	5	
Copolymère acrylate / maléate	6	
Sokalan CP5 (BASF)		
Sulfate de sodium	8	
CMC blanose 7MXF (HERCULES)	1	
Perborate monohydraté	15	
TAED granulé	5	
Tensioactif anionique	10	
Laurylbenzène sulfate (Nansa)		
Tensioactif non ionique Symperonic A3	5	
(alcool éthoxylé 3 OE - ICI)		
Tensioactif non ionique Symperonic A9	8	
(alcool éthoxylé 9 OE ICI)		
Parfums	1	
Polymère à tester	1	

#### Méthode d'évaluation

- 1. Préparation des tissus
- 5 2. Traitement des tissus : dans un Tergotomètre par lavage à l'aide de la formulation de lavage (L) contenant le polymère à tester, suivi d'un rinçage à l'eau
  - 3. Froissage des tissus
  - 4. Evaluation du froissage par méthode optique

1. On découpe des éprouvettes de coton désapprêté (fourni sous la référence 2436W par Phoenix Colio Ltd.) de dimensions 10X10 cm.

Les éprouvettes de coton sont d'abord repassées afin d'avoir toutes le même niveau de froissage avant lavage.

2. On réalise une opération de lavage dans un appareil de laboratoire Tergotomètre bien connu dans la profession des formulateurs de compositions

15

détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur.

Les éprouvettes lavées à l'aide des formulations de lavage ci-dessus et rincées 3 fois à l'eau, dans les conditions suivantes :

- 5 nombre d'éprouvettes par pot du Tergotomètre : 10
  - volume d'eau : 1 litre
  - eau de dureté française 30°TH obtenue par dilution appropriée d'eau minérale de marque Contrexéville  $^{\rm I\!R}$
  - concentration en formulation de lavage (L) : 5 g/l
- 10 température de lavage : 40°C
  - durée du lavage : 20 min
  - vitesse d'agitation du Tergotomètre : 100 tours/minute
  - 3 rinçages à l'eau froide (environ 30°TH)
  - durée de chaque rinçage : 5 minutes

15

- 3. Les éprouvettes humides sont ensuite froissées à l'aide d'une presse cylindrique (5,5 cm de diamètre x 7 cm de longueur) ; la pression exercée est de de 20 axcm<sup>-2</sup> pendant 90 secondes.
- Elles sont ensuites mises à sécher horizontalement pendant une nuit.
- 20 Cette méthode de froissage permet d'obtenir un froissage reproductible sur tous les tests.
  - 4. Après 24 heures de séchage, on réalise une photographie numérique en couleur d'une aire des éprouvettes sèches, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).
  - On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.
  - Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type  $\underline{\sigma}$  de la distribution du niveau de gris.
  - Si le froissage est important, la distribution du niveau de gris est large.
- 30 <u>σ1</u> correspond à l'écart type obtenu avec une formulation de lavage (L') semblable à (L) mais exempte de polymère à tester.
  - $\underline{\sigma2}$  correspond à l'écart type obtenu avec la formulation de lavage (L) renfermant le polymère à tester.
- <u>o3</u> correspond à l'écart type obtenu sur des éprouvettes de départ repassées
   (étape 1 de préparation des tissus), n'ayant pas subies les étapes 2 et 3 de traitement et de froissage des tissus.
  - La valeur de performance WR ("Wrinkle Recovery") est donnée par l'équation suivante

WR (%) =  $[(\sigma 1 - \sigma 2)/\sigma 1] f \times 100$ f étant un facteur de normalisation, égal à  $1/[(\sigma 1 - \sigma 3)/\sigma 1]$ 

#### Une valeur de :

- 0% correspond à bénéfice nul
  - 100% correspond à une surface non-froissée (surface plate obtenue après repassage)

Les résultats du test de froissage sont les suivants :

10

5

Copolyamide hyperbranché de	VVR	-
l'exemple	en %	
2	34 %	
Ą	29%	
5	19%	

#### Exemple 7

#### Formulation de rinçage :

Formulation de rinçage (R)	% en poids
Constituants	
Tensioactif cationique : Chlorure de	15 %
ditallowdimethylammonium	
Parfum	1 %
HCl pour obtenir un pH = 3	0,2 %
Copolyamide hyperbranché	0,1 à 5%
Eau	93,7 à 78,8

#### REVENDICATIONS

- 1) Composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche—linge ou repassage d'articles en fibres textiles, comprenant au moins un polymère dendritique ou hyperbranché hydrosoluble ou hydrodispersable (P) susceptible d'être obtenu par :
- (a) polycondensation d'au moins un monomère plurifonctionnel de formule (I), comprenant au moins trois fonctions réactives de polycondensation,

$$A-R-(B)_f$$
 (I)

formule dans laquelle

5

10

15

20

25

30

- . f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2
- . le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs
- . le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A
- . le symbole R représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B ;
- (b) et éventuellement fonctionnalisation hydrophile au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.
- Composition selon la revendication1) caractérisée en ce que ladite opération de polycondensation est réalisée en outre en présence
  - d'au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II) sous forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation

formule dans laquelle

le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'

. le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

. le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'.

\* la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;

\* la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;

et/ou d'au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)

$$\circ R^1$$
-(B")<sub>n</sub> (III)

formule dans laquelle

5

10

15

20

25

30

35

. <u>n</u> est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20

. le symbole B" représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

. le symbole R¹ représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R¹ portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B"

\* la fonction réactive B", étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation;

 et/ou au moins monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)

 $A''-R^2$  (IV)

formule dans laquelle

5

10

15

25

- le symbole A" représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B"
- . le symbole R² représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R² portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A", B, B' et B"
- \* la fonction réactive A", étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;
- au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du monomère plurifonctionnel de formule (I).
  - 3) Composition selon la revendication 2), caractérisée en ce que
- le rapport molaire du monomère de formule (I) au monomère de formule (II) est supérieur à 0,05, de préférence va de 0,125 à 2;
  - le rapport molaire du monomère de formule (III) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 1/2, et encore plus préférentiellement va de 0 à 1/3 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 1/5.
  - le rapport molaire du monomère de formule (IV) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 2, lorsque f est égal à 2.
- 4) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que les groupes fonctionnels éventuellement présents dans les monomères (I) à (IV), et non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A", B, B' et B" sont des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.
  - 5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que les fonctions A, A', A" et B, B', B" sont choisies parmi

les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle ou leurs précurseurs.

- 6) Composition selon la revendication 5), caractérisée en ce que lesdites fonctions sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives amino et carboxy, ou leurs précurseurs.
- 7) Composition selon la revendication 6), caractérisée en ce que le polymère dendritique (P) mis en œuvre est un polyamide hyperbranché, obtenu à partir d'au moins un monomère de formule (I) présentant comme fonctions réactives de polycondensation, des fonctions amino, et des fonctions antogonistes carboxy, ou d'une composition monomère contenant en outre au moins un monomère de formule (II) et/ou (III) et/ou (IV) présentant le ou les même(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) de polycondensation, tout ou partie du ou des monomères de formule (II) pouvant être remplacé par un lactame.
- 8) Composition selon la revendication 6) ou 7), caractérisée en ce que le polyamide hyperbranché présente des fonctionnalités hydrophiles nonréactives avec les fonctions A, A', A", B, B' et B" et est susceptible d'être obtenu par mise en œuvre d'un monomère de formule (III) et/ou (IV) présentant un ou plusieurs groupes polyoxyethylène et/ou un monomère de formule (IV) présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.
- 9) Composition selon la revendication 6) ou 7), caractérisée en ce que le polyamide hyperbranché présente des fonctionnalités hydrophiles nonréactives avec les fonctions A, A', A", B, B' et B" et est susceptible d'être obtenu par polycondensation de monomères nonfonctionnalisés, puis par modification des fonctions terminales dudit polyamide hyperbranché par 30 réaction avec un composé présentant des fonctions ammonium quaternaire. nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate ou des groupes polyoxyéthylène.
  - 10) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 9). caractérisée en ce que la masse molaire en poids desdits polymères dendritiques, polyamides hyperbranchés en particulier, va de 1000 à 1 000 000 g/mol, de préférence de 5000 à 500 000 g/mol.

25

35

5

10

15

- 11) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce qu'elle contient de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% de son poids du polymère dendritique (P).
- 12) Utilisation, dans une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche—linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'au moins un polymère dendritique (P) dont la définition est donnée à l'une quelconque des revendications 1) à 10), comme agent permettant d'apporter audits articles des propriétés d'antifroissage ou de facilité de repassage.

10

15

20

25

30

- 13) Utilisation selon la revendication 12), caractérisée en ce que ledit polymère dendritique (P) est mis en œuvre à raison de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% en poids de ladite composition.
- 14) Procédé pour améliorer les propriétés d'une composition destinée au lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage en milieu aqueux ou humide d'articles en fibres textiles, par addition à ladite composition d'au moins un polymère dendritique (P) dont la définition est donnée à l'une quelconque des revendications 1) à 10), en quantité efficace pour apporter auxdits articles des propriétés d'antifroissage ou de facilité de repassage.
- 15) Procédé selon la revendication 14), caractérisé en ce que ledit polymère dendritique (P) est mis en œuvre à raison de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% en poids de ladite composition.
- 16) Composition selon l'une quelconque des revendications1) à 11), utilisation selon la revendication 12) ou 13), ou procédé selon la revendication 14) ou 15), caractérisé(e) en ce que ladite composition se présente :
- \* sous forme d'un solide ou d'une solution ou dispersion aqueuse concentrée, destiné(e) à être mis(e) en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;
- \* sous forme d'une solution ou dispersion aqueuse à déposer directement sur les articles secs à traiter sans dilution ;
- \* sous forme d'un support solide insoluble comprenant ledit polymère dendritique mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état humide.

- 17) Composition, utilisation ou procédé selon la revendication 16), caractérisé(e) en ce que ladite composition est
- une formulation détergente solide ou liquide comprenant de 0,001 à 5%, de préférence de 0,1 à 2% en poids de polymère dendritique (P), susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel;

- une formulation rinçante liquide comprenant de 0,001 à 5%, de préférence de 0,01 à 2% en poids de polymère dendritique (P), susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage;
- un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,001 à 10%, de
   préférence de 0,01 à 5% en poids de polymère dendritique (P), destiné à être mis en contact avec les articles humides dans un sèche-linge;
  - une formulation aqueuse de repassage comprenant de 0,001 à 5% en poids de polymère dendritique (P).

: :







Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Tèlécopie : 01 42 93 59 30 DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2.. (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

gephone : 01 33 04 33	04 Telecopie : 01 42 93 39 30	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 08 113 W/26089	
Vos références pour ce dossier (fuculiatif)		02073	
N° D'ENREGISTI	REMENT NATIONAL	FR 02 07139	
TITRE DE L'INVE COMPOSITION DENDRITIQUE		paces maximum) I DES ARTICLES EN FIBRES TEXTILES COMPRENANT UN POLYMERE	
FRANCE	fIE se Le Gallo s-Billancourt Cedex		
DESIGNE(NT) E utillsez un forn	EN TANT QU'INVENTEUR nulaire identique et numé	R(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° $1/1$ » S'il y a plus de trois inventeurs, rotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom		SASSI	
Prénoms		Jean-François	
Adresse	Rue	Le Bourg	
	Code postal et ville	42800 SAINT-ROMAIN en JUAREZ	
Société d'appart	enance (facultatif)	RHODIA RECHERCHES	
Nom		TOURAUD	
Prénoms		Franck	
Adresse	Rue	Hameau de Normandie 23 rue de la Vallée	
	Code postal et ville	27200 VERNON	
Société d'appart	enance (facultatif)	RHODIA RECHERCHES	
Nom		HARRISON	
Prénoms		Ian	
Adresse	Rue	69 avenue Berteaux	
	Code postal et ville	78300 POISSY	
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Aubervilliers, le 25 septembre 2002 Madeleine-France FABRE		Malie	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

□ OTHER: \_\_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.